

09/807436 22.10.99

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP99/5838

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年10月23日

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第302259号

REC'D 06 JAN 2000

PCT

出 願 人  
Applicant(s):

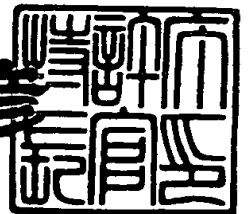
株式会社荏原製作所

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月17日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3081620

【書類名】 特許願

【整理番号】 EB1658P

【提出日】 平成10年10月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/06  
B23P 15/28

【発明の名称】 高温摺動部材用硬質膜

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社 荏原  
                                総合研究所内

    【氏名】 長坂 浩志

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社 荏原  
                                総合研究所内

    【氏名】 角谷 桃子

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社 荏原  
                                総合研究所内

    【氏名】 宮坂 松甫

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社 荏原製作  
                                所内

    【氏名】 片岡 匡史

【特許出願人】

    【識別番号】 000000239

    【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所

    【代表者】 前田 滋

【代理人】

【識別番号】 100091498

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 勇

【代理人】

【識別番号】 100092406

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【代理人】

【識別番号】 100102967

【弁理士】

【氏名又は名称】 大畑 進

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【包括委任状番号】 9501133

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高温摺動部材用硬質膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化チタンを主成分とし、Al, Cr, Zr 及び Hf から選ばれる少なくとも一つの元素を含有する窒化物であって、前記窒化物の結晶粒子の格子定数が 0.414 nm から 0.423 nm の範囲にある面心立方晶構造であることを特徴とする高温摺動部材用硬質膜。

【請求項 2】 前記窒化物が下記の化学組成であることを特徴とする請求項 1 に記載の高温摺動部材用硬質膜。

化学組成:  $Ti(100-x)Me_x$  窒化物

但し、Me: Al, Cr, Zr 及び Hf の中から少なくとも一つ選ばれる元素

$x: 2 \text{ at } \% \leq x \leq 30 \text{ at } \%$  (原子濃度)

【請求項 3】 結晶粒子の結晶方位が (111) 面に配向していることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の高温摺動部材用硬質膜。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の高温摺動部材用硬質膜の製造方法において、

Al, Cr, Zr 及び Hf から選ばれる少なくとも一つの元素および Ti とを同時に真空蒸着すると共に、窒素を主体とするイオンビームを照射することにより、窒化物を形成することを特徴とする高温摺動部材用硬質膜の製造方法。

【請求項 5】 可動部材と静止部材との組み合わせからなり、該可動部材又は静止部材のいずれか一方が金属材料からなり、他方がカーボンを含む材料からなる摺動部材において、前記金属からなる可動部材又は静止部材の摺動面に請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の高温摺動部材用硬質膜を形成したことを特徴とする高温摺動部材。

【請求項 6】 前記カーボンを含む材料が、カーボンを主体とする材料、カーボンを含浸した材料又はカーボンを含む薄膜からなることを特徴とする請求項 5 に記載の高温摺動部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、耐摩耗性、低い摩擦係数が要求されるシール又は軸受及びその製造方法に関し、特に蒸気タービン、ガスタービン等の高温回転機械に好適な軸受またはシールなどの高温摺動部材に好適な高温摺動部材用硬質膜に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

金属材料から構成される軸受またはシール部材の耐摩耗性または耐食性を高めるために、その表面にセラミックスコーティングを施すことが広く行われている。そのセラミックスコーティングに使用されている材質としては、窒化チタン (TiN)、炭化チタン (TiC)、窒化クロム (CrN)、窒化硼 (BN) およびダイヤモンド状カーボン (DLC) などが挙げられる。これらの中でも、TiN、CrNはすでに広く工業化され、硬質膜として金型、切削工具等に応用されている。

## 【0003】

このような硬質膜を形成する方法としては、従来から、PVD法またはCVD法に代表されるイオンプレーティング法、スパッター蒸着法、プラズマCVD法およびイオン注入法などの表面改質技術が検討されている。特に、真空蒸着法にイオン注入技術を併用したダイナミックミキシング (DM) 法は、基材との密着性に優れると同時に、低温での物質合成が可能な膜形成技術として注目されている。

## 【0004】

セラミックスコーティングの材料のうちで、広く実用化されているものの一つであるTiNは、侵入型化合物を形成する代表的物質であり、面心立方晶の結晶構造であることが知られている。TiNは、Tiの格子に窒素が侵入固溶体として入り、NaCl型結晶構造となる。TiN<sub>x</sub>の組成領域は、 $0.8 < x < 1.16$ と広くとることができ、この組成領域内でxを変化させた場合、TiNの格子定数が変化することが知られている。TiN膜は、耐摩耗性および耐食性に優れたことから、一部の軸受またはシール部材などにも使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、蒸気タービンおよびガスタービンなどの高温回転機械において、回転機械の高温化に伴い、耐摩耗性、耐高温腐食性および高摺動性に優れた硬質膜の開発が望まれている。TiN膜をこのような用途に適用することが考えられているが、高温大気または高温水蒸気中にTiN膜を暴露すると、TiN自体の耐高温腐食性が充分でなく、耐久性に問題があることがこれまでの実験から分かってきている。従って、現在のTiN膜ではこのような用途において十分な摺動特性を発揮することができない。

【0006】

本発明は上述の課題を解決するためになされたもので、TiN膜の優れた耐摩耗性および低摩擦係数を生かしつつ、耐高温腐食性を向上させた高温摺動部材用硬質膜を提供することを目的としたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、窒化チタンを主成分とし、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素を含有する窒化物であって、前記窒化物の結晶粒子の格子定数が0.414nmから0.423nmの範囲にある面心立方晶構造であることを特徴とする高温摺動部材用硬質膜である。

【0008】

発明者らは、窒化チタン膜の耐高温腐食性および耐酸化性を改善することを目的に、Ti及びN以外の各種元素を含有した窒化物薄膜を得ること、およびそのような窒化物薄膜の形成技術の開発を進めてきた。すなわち、窒化チタン薄膜の高摺動特性（耐摩耗性、低摩擦係数）を損なわずに耐高温腐食性を向上させることを念頭に、TiおよびN以外の各種元素を添加した窒化物薄膜の形成技術に関する研究を行った。その結果、窒化チタンを主成分に、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素を含有する窒化物の結晶構造が面心立方晶構造であることを解明し、さらに、その格子定数が0.423nmを超えると、ビッカース硬さが2000以下程度にとどまり、耐摩耗性が不十分であるとの知見

を得た。

【0009】

窒化チタンを主成分に、Al, Cr, Zr 及び Hf から選ばれる少なくとも一つの元素を含有してなる窒化物は、窒化チタン本来の面心立方構造の Ti の占めるサイトに Al, Cr, Zr 及び Hf から選ばれる少なくとも一つの元素が配置してなり、面心立方構造をとるものと発明者らは考えている。

【0010】

これまでの研究から、前記窒化物の結晶構造が面心立方構造である組成範囲は、請求項 2 記載の発明である。すなわち、前記窒化物が下記の化学組成であるとき、前記窒化物の結晶構造が面心立方構造であって、面心立方構造である前記窒化物の格子定数が 0.414 nm から 0.423 nm の範囲であること、および前記窒化物の結晶粒子の大きさが最適な範囲内であるときに、ビッカース硬さが 2500 以上であり、前記の目的が達成される。

化学組成:  $Ti(100-x)Me_x$  窒化物

但し、Me: Al, Cr, Zr 及び Hf の中から少なくとも一つ選ばれる元素

$x: 2\% \leq x \leq 30\%$ 、原子濃度 (%)

【0011】

このような高温摺動部材用硬質膜は、ダイナミックミキシング (DM) 法を用い、金属元素である Ti 及び添加元素を真空蒸着させながら窒素をイオン注入することにより形成するのが良い。この方法によれば、基材との密着性の高い成膜ができるとともに、低温での物質合成が可能である。基材としては、熱膨張係数が  $11 \times 10^{-6}$  以下である SUS420J2 鋼または SUS630 鋼などのステンレス鋼または Incoloy909 鋼などの Ni 基合金を用いることが密着性を維持する上で好ましい。

【0012】

イオンビームの加速電圧は 40 kV 以下であることが好ましい。40 kV 以上であると、イオンビームの加速装置の大掛かりになり、処理コストが高くなったり放射線の対策が必要になる。また、イオンビームの投与エネルギーが 1 kV 以下では、基材との密着力が不足し、高温摺動部材に適した硬質膜が得られない

【0013】

X線回折法(XRD)の測定結果から、窒化物薄膜の結晶粒子の大きさは数nmから100nmであることが望ましいことが推定された。形成する硬質膜の膜厚は、処理コストおよび膜残留応力などの種々の要因を考慮して、数十 $\mu$ m以下が好適であるが、その用途によって種々の厚さとすることができる。

【0014】

添加元素の比率は、DM法において、Ti及び添加元素の蒸発速度をそれぞれ制御することによって行なうことができる。TiNは、Tiの格子に窒素が侵入固溶体として入り、面心立方晶の結晶構造となる。TiNにAl, Cr, Zr又はHfから一つ選ばれる元素を添加した場合、その原子濃度の増加と共に、TiNの面心立方の結晶構造が失われ、アモルファス又は他の結晶構造となる。したがって、優れた耐摩耗性、低摩擦係数を発揮させるため、添加元素の原子濃度が30at%以下であることが望ましい。また、これまでの研究から、TiNの耐高温腐食性を高めるため、添加元素を添加するほど、耐高温腐食性が向上するものと考えられるが、高温蒸気または高温大気酸化などの使用条件の苛酷さで、添加元素の添加量の下限値を決めるのが望ましい。

【0015】

請求項3に記載の発明は、結晶粒子の結晶方位が(111)面に配向することによって特徴とする請求項1又は2に記載の高温摺動部材用硬質膜である。DM法において、窒素イオンビームの照射条件、例えば、イオンの加速電圧、電流密度、投与エネルギー( $W/cm^2$ )および照射角度などの条件を制御することによって結晶粒子の結晶方位を(111)面に配向させることが可能である。

【0016】

請求項4に記載の発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載の高温摺動部材用硬質膜の製造方法において、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素およびTiとを同時に真空蒸着すると共に、窒素を主体とするイオンビームを照射することにより、窒化物を形成することを特徴とする高温摺動部材用硬質膜の製造方法である。



## 【0017】

請求項5に記載の発明は、可動部材と静止部材との組み合わせからなり、該可動部材又は静止部材のいずれか一方が金属材料からなり、他方がカーボンを含む材料からなる摺動部材において、前記金属からなる可動部材又は静止部材の摺動面に請求項1ないし4のいずれかに記載の高温摺動部材用硬質膜を形成したことを特徴とする高温摺動部材である。

## 【0018】

請求項6に記載の発明は、前記カーボンを含む材料が、カーボンを主体とする材料、カーボンを含浸した材料又はカーボンを含む薄膜からなることを特徴とする請求項5に記載の高温摺動部材である。

## 【0019】

## 【実施例】

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。

まず、図1により、ダイナミックミキシング(DM)装置を説明する。これは、気密な成膜室11内に、基材Wを下面に保持する銅製のホルダ12と、これの下方に配置されたヒータ13a, 14aを有する蒸発源13, 14と、基材Wに対して斜め下方からイオンを入射可能なイオン源15を備えている。基材Wを面内均一に成膜するために回転軸16により回転させるようにしており、銅製ホルダ12は、イオンビーム照射による基材Wの温度上昇を防ぐため回転軸16を介して水冷されている。

## 【0020】

このような装置により、基材として、SUS420J2鋼およびIncolloy 909鋼を用いて、以下のような工程で実施例と比較例の成膜を行った。基材Wの前処理として、この基材処理面を平均表面粗さが $0.05\mu\text{m}$ 以下の鏡面となるまで研磨し、アルコールで超音波洗浄を行った後、図1のDM装置のホルダ12に取り付けた。

## 【0021】

まず、成膜室11の内部を到達圧力が $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 以下になるまで真空排气し、加速電圧 $10\text{kV}$ 、イオン電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、照射角度 $45^\circ$

で、窒素イオンビームを照射して、基材の表面のスパッタークリーニングを行った。次に、窒素イオンビーム源 15 において電流密度を制御しながら窒素ビームを照射しつつ、Ti 及び添加元素の蒸気源 13, 14 をヒータ 13a, 14a で加熱し、それぞれの蒸発速度を制御しつつ膜厚が  $4\ \mu\text{m}$  になるまで成膜を行った。成膜条件を表 1 に示す。

【0022】

【表 1】

## 硬質膜形成の条件

チタンの蒸着速度：0.1~3.0 nm/s
添加元素：Zr、Hf、Nb、Ta、Cr および Al から 一つ選ばれる元素
添加元素の蒸着速度：0.1~0.5 nm/s
窒素イオンビームの照射角度：45°
加速電圧：10 kV
ビーム電流密度：0.05~0.5 mA/cm <sup>2</sup>
成膜中圧力： $5\times 10^{-6}$ ~ $5\times 10^{-5}$ Torr

【0023】

作製した硬質膜の組成は、表 2 に示すように、それぞれ Ti に対して Al, Cr, Zr 及び Hf の中から少なくとも一つ選ばれる元素が 2~30 at% 含まれていた。ここでは、Ti 及び添加元素の供給比は、Me 元素の蒸着速度/チタンの蒸着速度の比として示されている。なお、膜厚は、水晶共振式膜厚計でモニターすることにより制御した。一方、比較例として、添加元素を加えないもの、面心立方晶構造を形成しないもの、格子定数が 0.414 nm から 0.423 nm の範囲に無いもの、Al, Cr, Zr 及び Hf の中から少なくとも一つ選ばれる元素が 2~30 at% を超えて含まれているもの、Nb 及び Ta がそれぞれ Ti に対して 4~8 at% 加えられたもの等を同様の方法で作製した。

【0024】

【表2】

各種硬質膜の形成における蒸着速度比と膜組成

N o	添加元素 Me	供給比 (Me/Ti)	Me原子濃度 (at%)	T i N格子面	格子定数 (nm)
実施例1	A l	0.05	3.9	(111)	0.4152
実施例2	A l	0.10	9.1	(111)	0.4159
実施例3	C r	0.03	4.4	(111)	0.4166
実施例4	C r	0.05	5.9	(111)	0.4162
実施例5	C r	0.10	13	(111)	0.4152
実施例6	C r	0.27	26	(111)	0.4200
実施例7	H f	0.03	3.0	(111)	0.4218
実施例8	H f	0.05	5.3	(111)	0.4200
実施例9	H f	0.27	21	(111)	0.4200
実施例10	Z r	0.05	5.3	(111)	0.4164
比較例1	無添加	0	0	(111)	0.4162
比較例2	A l	0.30	35	(111)	
比較例3	A l	0.50	52		
比較例4	C r	0.50	61		
比較例5	H f	0.10	11	(111)	0.4235
比較例6	H f	0.50	54		
比較例7	H f	0.27	21	(111)	0.4261
比較例8	N b	0.05	5.5	(111)	0.4178
比較例9	T a	0.05	5.7	(111)	0.4193

【0025】

得られた各種硬質膜の特性を表3に示す。実施例の硬質膜は、全て(111)面に優先配向したもので、(111)面の面間隔は、0.239nm~0.242nmの範囲内にあった。この面間隔の値から格子定数を求めると、0.414~0.419nmである。

【0026】

【表 3】

## 各種硬質膜の特性

No	添加元素 (at%)	Me 原子濃度	硬さ (Hv)
実施例 1	Al	3.9	2500
実施例 2	Al	9.1	2550
実施例 3	Cr	4.4	2500
実施例 4	Cr	5.9	3150
実施例 5	Cr	13	2700
実施例 6	Cr	26	2850
実施例 7	Hf	3.0	2650
実施例 8	Hf	5.3	3500
実施例 9	Hf	21	2650
実施例 10	Zr	5.3	2550
比較例 1	無添加	0	3250
比較例 2	Al	35	2650
比較例 3	Al	52	1250
比較例 4	Cr	61	2050
比較例 5	Hf	11	2550
比較例 6	Hf	21	2250
比較例 7	Hf	54	3050
比較例 8	Nb	5.5	3250
比較例 9	Ta	5.7	2400

## 【0027】

次に、図 1 の装置によって、添加元素を用いずに成膜を行い、あらかじめ基材表面に TiN 硬質膜を膜厚 0.1 ~ 3  $\mu$ m まで形成したのち、上記の方法で各種元素を含有する窒化物膜を全厚さが約 5  $\mu$ m になるまで形成し、高温蒸気暴露試験を行った。図 2 は、高温蒸気試験装置の概略を示すもので、トラップ 17 と、基材 W のサンプルを保持するケース 18 と、これを所定温度に維持するオープン

炉19と、これに水蒸気を供給する水蒸気発生装置20とから構成されている。  
高温蒸気暴露試験は、450℃で300hr保持して行った。

【0028】

試験後の硬質膜に、Arイオンビームによるスパッタリングを一定時間行って減厚し、その表面をX線光電子分光法(XPS)によって分析して組成を調べた。これを繰り返し行って、各厚さにおける酸素の含有量から腐食の程度の深さ方向の変化を推定した。表4は、その結果を示すもので、これから、各種元素を含有する窒化物膜は、耐高温腐食性に優れた硬質膜であることが分かる。

【0029】

【表4】

高温蒸気暴露試験による各種硬質膜の耐高温腐食性

No	添加元素Me (at%)	原子濃度	耐高温腐食性判定結果
実施例1	Al	3.9	◎
実施例4	Cr	4.4	◎
実施例8	Hf	3.0	◎
実施例10	Zr	5.3	△
比較例1	無添加	0	△
比較例8	Nb	5.5	×
比較例9	Ta	5.7	×

評価記号の説明

×：腐食層の厚さが0.3μm以上

△：腐食層の厚さが0.2μm以上、0.3μm未満

○：腐食層の厚さが0.1μm以上、0.2μm未満

◎：腐食層の厚さが0.1μm未満

【0030】

次に、本発明を蒸気タービン用メイティングリングへ適用した具体的事例を説明する。図3は蒸気タービンの非接触端面シールの構成例を示す図である。同図

において、シールハウジング 21 に収容された回転軸 22 には軸スリーブ 23 が設けられている。そして、軸スリーブ 23 はキー 24、24 を介して回転環 25、25 (メイティングリング) を保持している。各回転環 25 に対向して固定環 26 を設けている。回転環 25 の基材にはステンレス鋼 (SUS420J2) を用い、その摺動面に本発明の高温摺動部材用硬質膜をダイナミックミキシング法で形成する。また、図示は省略するが、回転環 25 の摺動面には高圧側 H から低圧側 L に向けて溝が形成されている。

#### 【0031】

各固定環 26 はピン 27 を介してシールリングリテーナ 28 に接続されており、該シールリングリテーナ 28 とシールハウジング 21 との間にはスプリング 29 を介装している。そしてスプリング 29 及びシールリングリテーナ 28 を介して各固定環 26 は回転環 25 に押し付けられている。なお、30 はロックプレート、31 はシエアリングキーである。

#### 【0032】

上記構成の非接触端面シールにおいて、回転軸 22 が回転することにより、回転環 25 と固定環 26 とが相対運動し、これにより、回転環 25 に形成した溝が高圧側 H の流体を巻き込んで、密封面に流体膜を形成する。この流体膜により密封面は非接触状態となり、回転環 25 と固定環 26 との間の密封面間にわずかな隙間が形成される。

#### 【0033】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、TiN 膜の優れた耐摩耗性および低摩擦係数を生かしつつ、耐高温腐食性を向上させた高温摺動部材用硬質膜を提供することができた。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明で使用した硬質膜形成装置の概念図を示す。

#### 【図 2】

高温蒸気試験装置の概念図を示す。

【図 3】

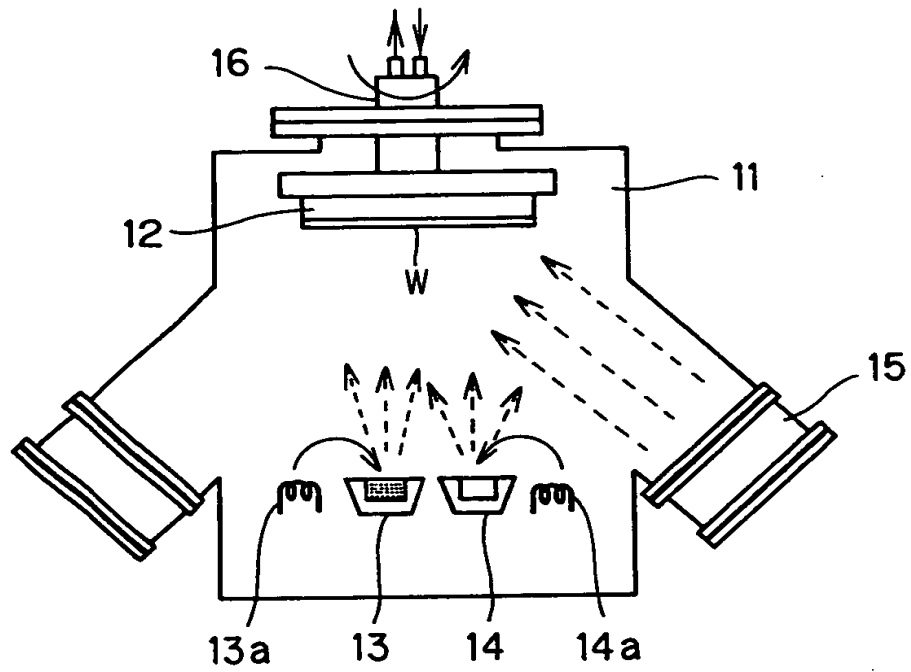
蒸気タービンの非接触端面シールの構成例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 2     基板ホルダ
- 1 3, 1 4     蒸発源
- 1 5     イオン源
- 1 6     回転軸
- W     基板

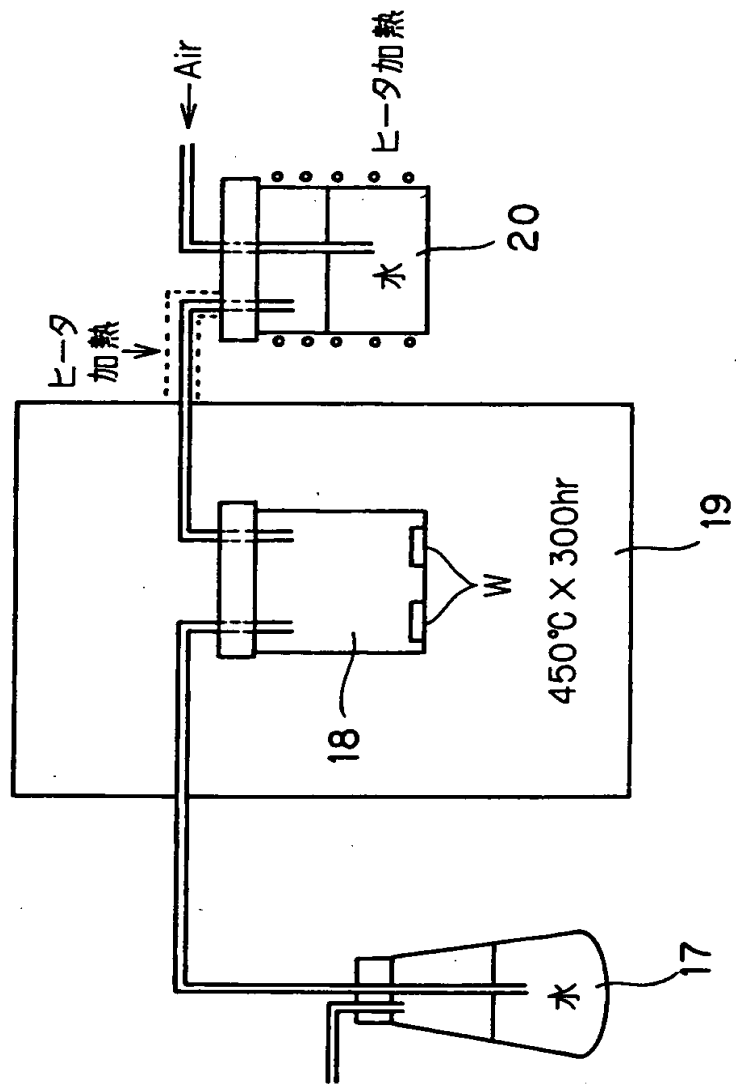
【書類名】 図面

【図 1】

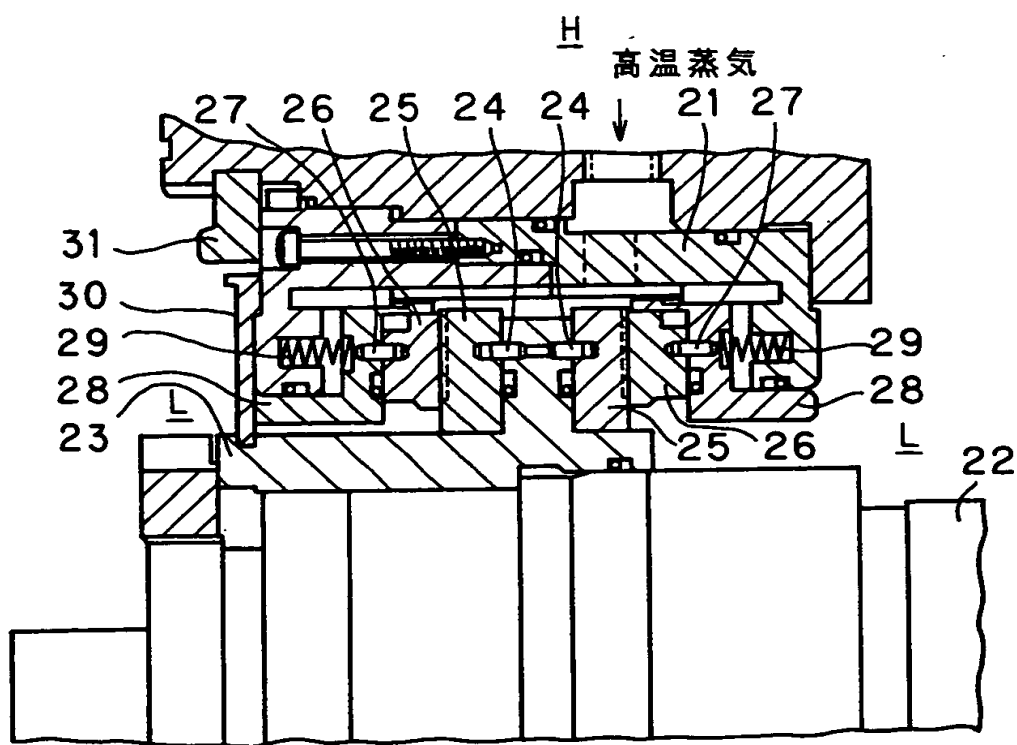




【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 TiN膜の優れた耐摩耗性および低摩擦係数を生かしつつ、耐高温腐食性を向上させた高温摺動部材用硬質膜を提供する。

【解決手段】 窒化チタンを主成分とし、Al, Cr, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一つの元素を含有する窒化物であって、前記窒化物の結晶粒子の格子定数が0.414nmから0.423nmの範囲にある面心立方晶構造である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成10年 特許願 第302259号
受付番号	59800674780
書類名	特許願
担当官	坪 政光 8844
作成日	平成11年 4月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000000239
【住所又は居所】	東京都大田区羽田旭町11番1号
【氏名又は名称】	株式会社荏原製作所

【代理人】

申請人

【識別番号】	100091498
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿7-5-8 GOWA西新宿 4階渡辺・堀田特許事務所

【氏名又は名称】	渡邊 勇
----------	------

【代理人】

【識別番号】	100092406
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿7-5-8 GOWA西新宿 4階渡辺・堀田特許事務所

【氏名又は名称】	堀田 信太郎
----------	--------

【代理人】

【識別番号】	100102967
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿7-5-8 GOWA西新宿 4階渡辺・堀田特許事務所

【氏名又は名称】	大畑 進
----------	------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000239]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町11番1号
氏 名	株式会社荏原製作所

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**